

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

C09J163/00
C08G 59/20
C08G 59/20
C08L 63/00
C09J163/00
C09J163/00

(72)Inventor : HARANO YOSHIYUKI
IKUI SOUZOU

$$\begin{array}{c} \text{H} \backslash \\ \text{C} = \text{C} \backslash \text{R}^1 \\ \text{H} / \end{array} \text{COO-R}^2 \text{---O} \left[\text{CO} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^3 \end{array} \right]_n \text{H}$$


[Date of extinction of right]

1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 7 8 6 3 9

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 3 月 30 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09J163/00	JFL	8416-4J		
C08G 59/20	NHP	8416-4J		
	NHU	8416-4J		
C08L 63/00	NJN	8416-4J		
C09J163/00	JFM	8416-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 3 9 9 5 7

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 9 月 19 日

(71) 出願人 0 0 0 0 2 9 0 1

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(72) 発明者 原野 芳行

広島県大竹市玖波 4 丁目 1 3 - 5

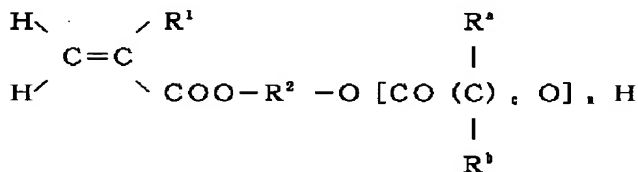
(72) 発明者 生井 創三

広島県大竹市玖波 6 丁目 8 - 5

(54) 【発明の名称】 感圧接着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 溶液型アクリル感圧接着剤の欠点を改良した、耐候性がよく、低温架橋性のよい、溶液型アクリル感圧接着剤を提供する。



..... (I)

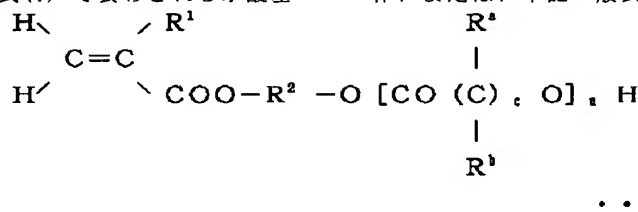
《ただし、R¹、R^a、および R^b は水素、または、アルキル基。R² は有機化合物残基。c は 4 ~ 8 の整数、n は 0 以上の整数》で表わされる水酸基を有するビニル系単量体組成物とビニル系単量体を共重合して得られる

【構成】 (a) 下記一般式 (I) で表わされる水酸基を有するビニル系単量体組成物を重合して得られる重合体、または、下記一般式 (I)

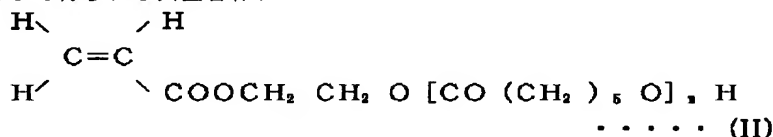
共重合体、(b) エポキシ基を 2 個以上有するエポキシ樹脂組成物、(c) カチオン重合開始剤を必須成分とすることを特徴とする感圧接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 下記一般式 (I) で表わされる水酸基



《ただし、 R^1 、 R^2 、および R^3 は水素、または、一般的には1～9個の炭素原子を含有するアルキル基で同時に各々の基に換えることができる。 R^1 は有機化合物残基である。 c は4～8の整数、 n は0以上の整数を表わす》で表わされる水酸基を有するビニル系単量体組成物とビニル系単量体を共重合して得られる共重合体、



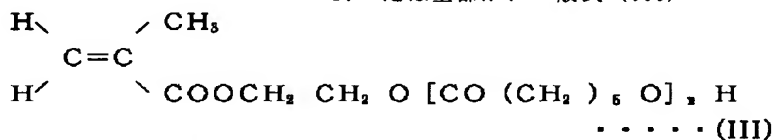
で表わされる組成物である請求項 1 に記載の感圧接着剤。

を有するビニル系単量体組成物を重合して得られる重合体、または、下記一般式 (I)

(b) エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂組成物、
(c) カチオン重合開始剤を必須成分とすることを特徴とする感圧接着剤。

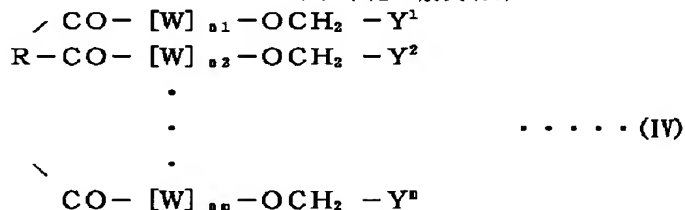
【請求項 2】 一般式 (I) で表わされる組成物の一部または全部が、一般式 (II)

【請求項 3】 一般式 (I) で表わされる組成物の一部または全部が、一般式 (III)



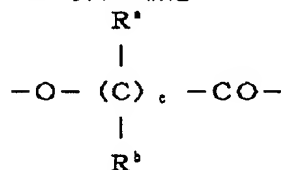
で表わされる組成物である請求項 1 に記載の感圧接着剤。

【請求項 4】 エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、下記一般式 (IV)



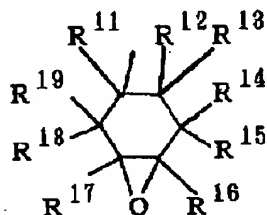
《ただし、(IV)式において、 W は以下の構造

【化 1】



Y^1 は以下の構造

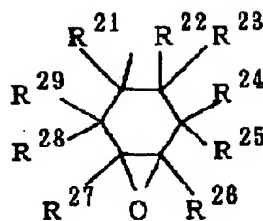
【化 1】



Y^2 は以下の構造

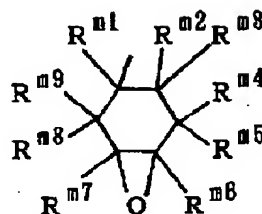
50 【化 2】

【化 2】



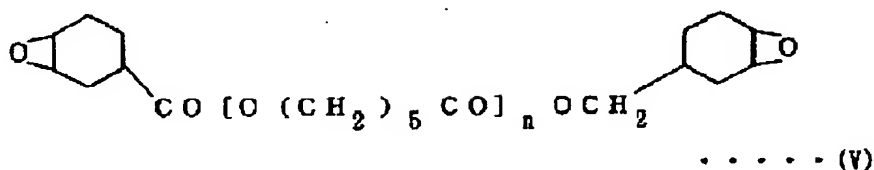
Y' は以下の構造

【化 3】



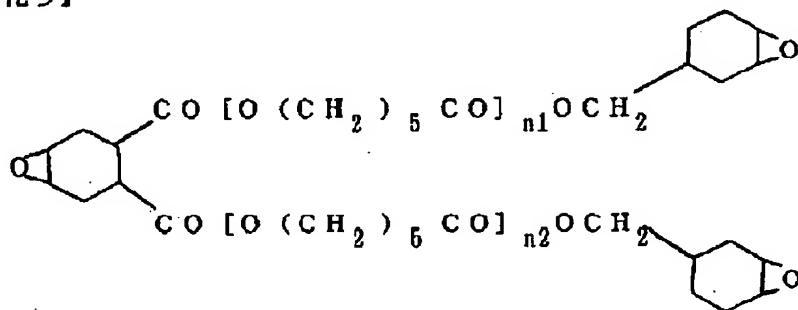
を表す。R は炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、R'、および R'' は水素、または、一般的には 1 ～ 9 個の炭素原子を含有するアルキル基で同時に各々の基に換えることができる。m 値の有機化合物残基、R''' ～ R'''' は水素、一般的には 1 ～ 9 個の炭素原子を含有するアルキル基で同時に各々の基に換えることができる。nm は 0 以上の整数、n は 1 以上の整数を表す。》で表わされる脂肪族

【化 4】



【請求項 6】 一般式 (IV) で表わされる脂肪族環状エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、一般式 (VI) で表わ

【化 5】



【請求項 7】 一般式 (IV) で表わされる脂肪族環状エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、一般式 (VII) で表

20 環状エポキシ樹脂組成物である請求項 1 に記載の感圧接着剤。

【請求項 5】 一般式 (IV) で表わされる脂肪族環状エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、一般式 (V) で表わされる組成物である請求項 1 に記載の感圧接着剤。

【化 4】

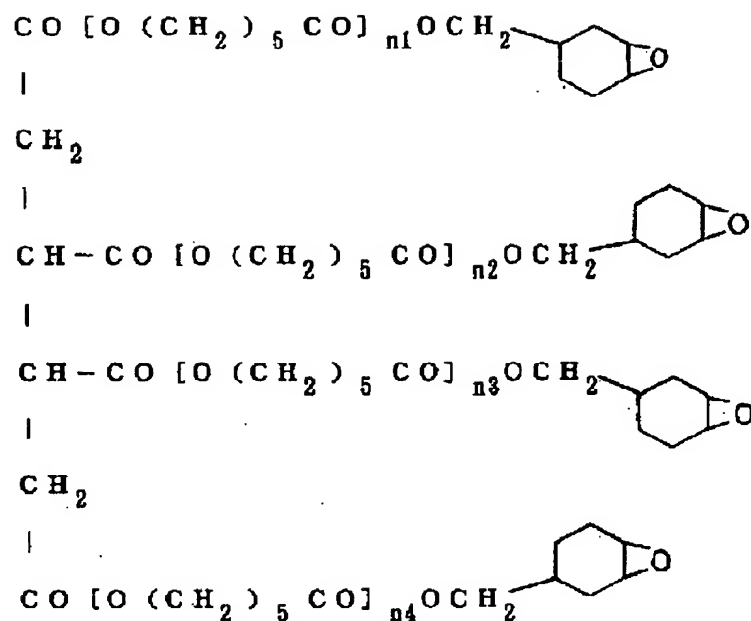
される組成物である請求項 1 に記載の感圧接着剤。

【化 5】

わされる組成物である請求項 1 の感圧接着剤。

【化 6】

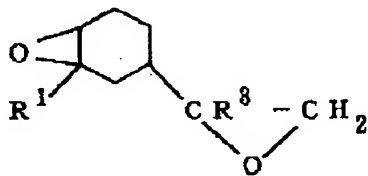
【化6】



..... (VI)

【請求項8】 エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂組成物の一部または全部が、一般式(VIII)で表わされ

【化7】



..... (VII)

《ただし、R¹ は一般的には1～9個の炭素原子を含有するアルキル基である。》

【請求項9】 エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、エポキシ基とビニル基をそれぞれ1個以上有する化合物を1個以上の活性水素を有する化合物に開環付加重

40

【請求項10】 エポキシ基とビニル基をそれぞれ1個以上有する化合物の一部または全部が、一般式(IX)で表わされる化合物である請求項1に記載の感圧接着剤。

【請求項11】 エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、ウレタンエポキシ組成物である請求項1に記載の感圧接着剤。

【請求項12】 エポキシ樹脂組成物の一部または全部が、エポキシ化ポリブタジエンである請求項1に記載の

50

る化合物である請求項1に記載の感圧接着剤。

【化7】

感圧接着剤。

【請求項13】 ビニル系単量体の一部または全部が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびスチレン誘導体の少なくとも1種以上の化合物である請求項1に記載の感圧接着剤。

【請求項14】 カチオン重合開始剤が、光または熱によってカチオンを発生する化合物である請求項1に記載の感圧接着剤。

【請求項15】 カチオン重合開始剤が、光照射または加熱によってシラノール基を生ずるけい素化合物またはシラノール基を有するけい素化合物と、アルミニウム化合物の錯体の混合物である請求項1に記載の感圧接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性の優れた感圧接着剤を提供することができる、水酸基を含有する重合体とエポキシ樹脂およびカチオン重合開始剤を含むことを特徴とする感圧接着剤に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】溶液型アクリル感圧接着剤の架橋方法として、一般的には、カルボキシル基を有するアクリル重合体とエポキシ樹脂の架橋や、水酸基を有するアクリル重合体とイソシアネート化合物の架橋などが種々の用途に開発され実用的に使用されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】しかし、カルボキシル基を有するアクリル重合体とエポキシ樹脂の架橋を利用した溶液型アクリル感圧接着剤は、使用するエポキシ樹脂にベンゼン環があり耐候性が悪い。ベンゼン環のないエポキシ樹脂、例えば、一般式(V)や一般式(VIII)で表わされる脂肪族環状エポキシ樹脂など使用した場合は、架橋するのに高い温度を必要とする。

【 0 0 0 4 】また、水酸基を有するアクリル重合体とイソシアネート化合物の架橋を利用した溶液型アクリル感圧接着剤は、使用するイソシアネート化合物が水と反応しやすく、安定性が悪い。また、イソシアネート化合物は毒性が強いため使用しにくい。このような状況の中で、耐候性がよく、低温架橋性のよい、溶液型アクリル感圧接着剤の開発が望まれている。

【 0 0 0 5 】

【発明の目的】本発明は、このような溶液型アクリル感圧接着剤の欠点を改良した、耐候性がよく、低温架橋性のよい、溶液型アクリル感圧接着剤を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記事情に鑑み優れた耐候性を有する感圧接着剤の開発を鋭意研究した結果、本発明の水酸基を有する重合体とエポキシ樹脂およびカチオン重合開始剤を含むことを特徴とする感圧接着剤組成物を用いることにより、耐候性の優れた、低温架橋性のよいアクリル感圧接着剤を得るに至った。

【 0 0 0 7 】すなわち、本発明は、耐候性の優れた、低温架橋性のよい、水酸基を有する重合体とエポキシ樹脂およびカチオン重合開始剤を含むことを特徴とする感圧接着剤を提供するものである。

【 0 0 0 8 】次に、本発明について、さらに詳しく説明する。

【 0 0 0 9 】一般式(I)において R^1 、は水素、または、一般的には1～9個の炭素原子を含有するアルキル基である。たとえば、アクリル酸エステルの場合は R^1 は水素であり、メタクリル酸エステルの場合は R^1 はメチル基である。

【 0 0 1 0 】 R^a および R^b は水素原子、または一般に

は1～9個の炭素原子を含有するアルキル基であるが、これは原料のラクトンに依存する。

【 0 0 1 1 】たとえば、 ϵ -カプロラクトン为原料とした場合 R^1 および R^2 はすべて水素である。また、 β -メチル- δ -バレロラクトンを用いたときは R^1 および R^2 はメチル基および水素、3-エチル-カプロラクトンを用いた場合には R^1 および R^2 はエチル基および水素になる。

【 0 0 1 2 】また c は4～8の整数であるが、これも原料ラクトンにより決まる。

【 0 0 1 3 】たとえば、 ϵ -カプロラクトンの場合 $c = 5$ 、バレロラクトンの場合 $c = 4$ 、シクロオクタノンラクトンの場合 $c = 7$ である。

【 0 0 1 4 】 n は0以上の整数を表わすが、付加したラクトンのモル数である。

【 0 0 1 5 】たとえばラクトンが全く付加していないときは $n = 0$ 、5モル付加のときは $n = 5$ である。

【 0 0 1 6 】また、一般式(I)で表わされる組成物において n は単一の整数である必要はなく、一般式(I)で表わされる組成物は n の異なる混合物であってもよい。

【 0 0 1 7 】一般式(I)で表わされる組成物は、特開昭57-185236号に示されている合成方法によって合成することができる。また、これらの市販品としては、たとえば、ダイセル化学工業社製PLACCEL FM-1、PLACCEL FM-2、PLACCEL FM-3、PLACCEL FM-4、PLACCEL FM-5、PLACCEL FA-1、PLACCEL FA-2、PLACCEL FA-3、PLACCEL FA-4、PLACCEL FA-5などがあり、それらを使用することができる。

【 0 0 1 8 】また、 $n = 0$ の場合、一般式(I)で表わされる組成物の例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレートや、日本油脂社製ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ、ブレンマーPETシリーズ、ブレンマーPMEシリーズ、ブレンマーGLM、などがある。

【 0 0 1 9 】さらに、一般式(I)で表わされる組成物は、1種類のみ、または、2種類以上を同時に用いてもよい。

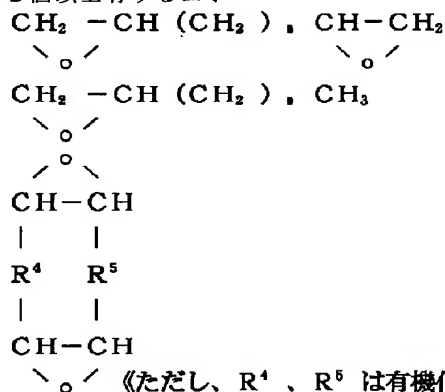
【 0 0 2 0 】このような一般式(I)で表わされる組成物を、ラジカル重合開始剤を用いて、ラジカル重合し、本発明の成分である水酸基を含有する重合体を得ることができる。また、必要に応じて溶剤を用いる。

【 0 0 2 1 】一般式(I)で表わされる組成物のみをラジカル重合してもよいが、一般的には、一般式(I)で表わ

される組成物とビニル系単量体を共重合して重合体を合成する。一般式(I)で表わされる組成物と共重合しうるビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸類、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、などの不飽和カルボン酸エステル類、ビニルエーテル類、およびスチレン誘導体などがある。これらの少なくとも1種以上の化合物を共重合することができる。

【0022】次に、本発明の(b)成分であるエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂組成物について説明する。

【0023】本発明のエポキシ基を2個以上有するエポ



一般式(IV)においてRは1~30であり、m個の有機化合物残基である。有機化合物は脂環式あるいは直鎖でもよく二重結合を有していてもよい。また芳香族化合物でもよい。R⁴およびR⁵は水素原子、または一般には1~9個の炭素原子を含有するアルキル基であるがこれは原料のラクトンに依存する。

【0025】たとえばε-カプロラクトンを原料とした場合R⁴およびR⁵はすべて水素である。また、β-メチル-δ-バレロラクトンを用いたときはR⁴およびR⁵はメチル基および水素、3-エチル-カプロラクトンを用いた場合はR⁴およびR⁵はエチル基および水素になる。またcも原料ラクトンにより決まる。

【0026】たとえば、ε-カプロラクトンの場合c=5、バレロラクトンの場合c=4、シクロオクタノンラクトンの場合c=7である。

【0027】nmは付加したラクトンのモル数である。たとえばラクトンが全く付加していないときはn₁+n₂+...+n_m=0、5モル付加のときはn₁+n₂+...+n_m=5である。また、一般式(IV)で表わされる組成物にお

キシ樹脂組成物としては、一般式(IV)および(VIII)で表わされる脂肪族環状エポキシ樹脂組成物、および、エポキシ基とビニル基をそれぞれ1個以上有する化合物を1個以上の活性水素を有する化合物に開環付加重合させたポリエーテル化合物をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂組成物の他に、イミドエポキシ化合物、ウレタンエポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、および、下式で表わされるエポキシ樹脂などをあげることができる。これらは、1種類、または、2種類以上を同時に用いてもよい。

【0024】

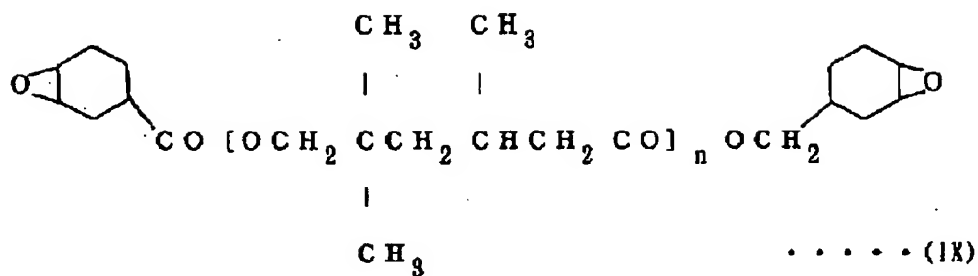
いてn₁+n₂+...+n_mは単一の整数である必要はなく、一般式(IV)で表わされる組成物はn₁+n₂+...+n_mの異なる混合物であってもよい。mは多官能脂環式エステルの数であり、用いる原料カルボン酸および酸無水物の官能基数に対応する。

【0028】一般式(IV)で示される脂肪族環状エポキシ樹脂としては、例えば、mが1の場合、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートおよびそのカプロラクトン変性物[一般式(V)]や、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのトリメチルカプロラクトン変性物[一般式(IX)および(IX)']や、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレートのバレロラクトン変性物[一般式(X)および(X)']などがあげられる。

【0029】

【化8】

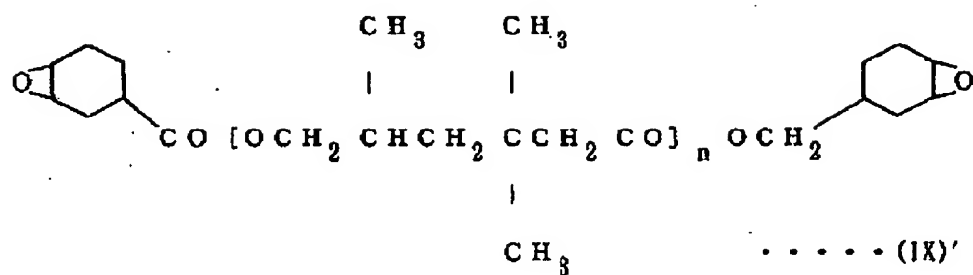
【化8】



【0030】

【化9】

【化9】

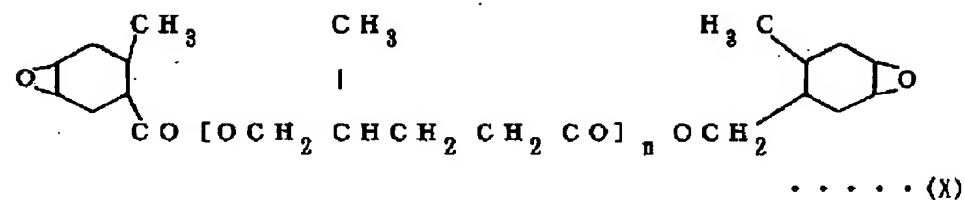


【0031】

【0032】

【化10】

【化10】

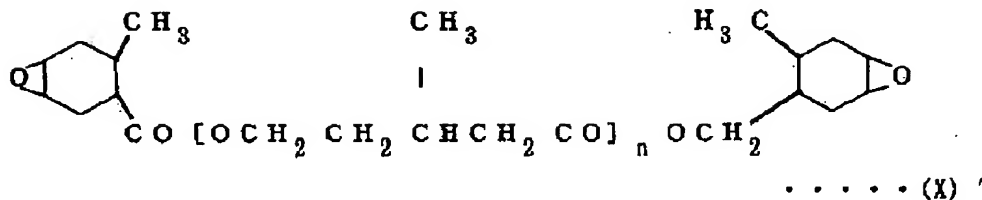


【0033】

【0034】

【化11】

【化11】



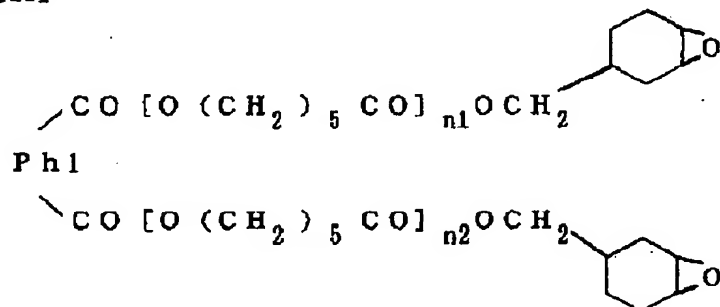
【0035】 n が1の場合、一般式(V) で表わされる組成物は、特願平2-140732号明細書に示されている合成方法によって合成することができる。また、これらの市販品としては、たとえば、ダイセル化学工業社製

Celloxide 2021、Celloxide 2081、Celloxide 2083、Celloxide 2085などが有り、それらを使用することができる。さらに、一般式(V) で表わされる組成物は、

13

1 種類のみ、または、2 種類以上を同時に用いてもよい。また、アジピン酸エステル系の脂肪族環状エポキシ樹脂であるユニオンカーバイド社製 ERL-4289、ERL-4299 など、本発明のエポキシ基を 1 個以上有するエポキシ樹脂組成物として使用することができる。

【化12】

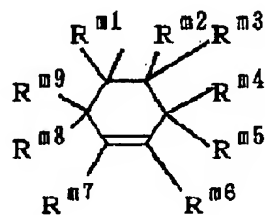


【0039】《ただし、Ph' はオルト置換のフェニル基》 m が 2 の場合、一般式(V) で表わされる組成物は、特願平 2-182124 号に示されている合成方法によって合成することができる。また、これらの市販品としては、たとえば、ダイセル化学工業社製 EPOLEAD GT-300、EPOLEAD GT-301、EPOLEAD GT-302 などが有り、それらを使用することができる。

【0040】また、 m が 4 の場合の例としては、一般式(VII) で示されるエポキシ樹脂組成物をあげることができる。この場合、一般式(VII) で表わされる組成物は、特願平 2-182124 号に示されている合成方法によって合成することができる。これらの市販品としては、ダイセル化学工業社製 EPOLEAD GT-400、EPOLEAD GT-401、EPOLEAD GT-403 などが有り、それらを使用することができる。

【0041】さらに、一般式(IV)、(V)、(VI)、(VII)

【化14】



や

【0047】や
【0048】

【0036】また、 m が 2 の場合の例は、一般式(VI) で示されるエポキシ樹脂組成物や一般式(XI) で示されるエポキシ樹脂組成物などをあげることができる。

【0037】

【化12】

【0038】

14

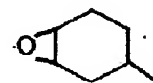
、(IX)、(IX)'、(X)、(X)'、(XI)において、 Y_m および、

20 【0042】

【化13】

【0043】

【化18】



【0044】は、全部がエポキシ基になっているものだけでなく、その一部が

30 【0045】

【化14】

【0046】

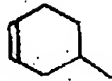
..... (XII)

【化15】

【0049】

【化15】

15



..... (XIII)

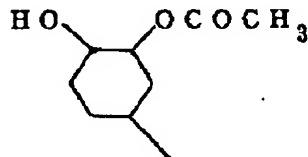
【0050】などエポキシ化前のオレフィン、または、エポキシ基の変性したもの、たとえば

【0051】、

【化16】

【化16】

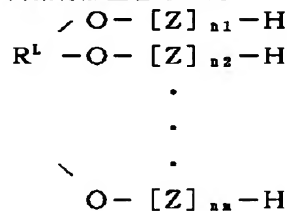
【0052】



..... (XIV)

【0053】などになっていても良い。

【0054】また、本発明に用いることのできる、エポキシ基とビニル基をそれぞれ1個以上有する化合物を1個以上の活性水素を有する化合物に開環付加重合させた



《ただし、(XV)式において、Zはエポキシ基とビニル基をそれぞれ1個以上有する化合物のエポキシ基が開いたのビニル基をエポキシ化したものであり、R¹は1個以上の活性水素を有する化合物残基である。》活性水素有する有機化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

【0056】アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

【0057】例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリト

20 ポリエーテル化合物をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂組成物は、一般式(XV)で表わされる。

【0055】

..... (XV)

30 ール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

【0058】フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

【0059】カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

【0060】また、乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

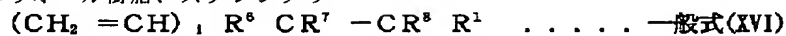
【0061】アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフ

17

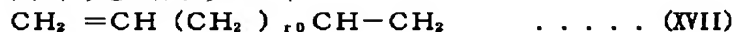
エニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

【0062】チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

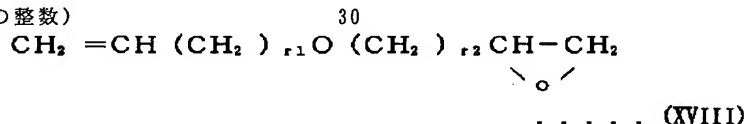
【0063】さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリ



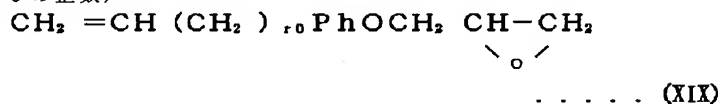
《i は 1 から 5 の整数、R⁶ は水素または炭素数が 1 から 5 のアルキル基または置換フェニル基、R⁷、R⁸ は水素または炭素数が 1 から 5 のアルキル基であり、R⁷、R⁸ は環を巻いていてもよい。》一般式(XVI)で表される化合物の例は、以下に示すような化合物である。4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド、5-ビニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-2-オキシド、リモネンモノオキシド、トリビニルシクロヘキ



(但し、r₀は 0 から 30 の整数)



(但し、r₁, r₂は 0 から 30 の整数)



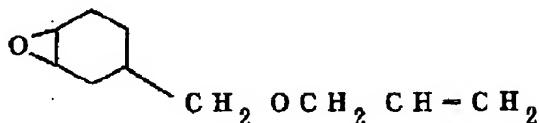
さらに、以下の化合物なども用いることができる。

【0069】

【化17】

【0070】

【化17】



【0071】

18

ルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

【0064】また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和 2 重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

【0065】これら活性水素を有する化合物であればどのようなものでも用いることが出来、それらは 2 種以上を混合してもよい。

【0066】エポキシ基とビニル基をそれぞれ 1 個以上有する化合物は、一般式(XVI)で表される。

【0067】

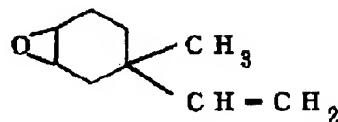
サンモノオキシド、ジビニルベンゼンモノオキシド、ブタジエンモノオキシドや 1, 2-エポキシ-9-デセンなどの一般式(XVII)で表される化合物、アリルグリシジルエーテルなどの一般式(XVIII)で表される化合物、グリシジルスチリルエーテルなどの一般式(XIX)で表される化合物など。

【0068】

【化18】

【0072】

【化18】

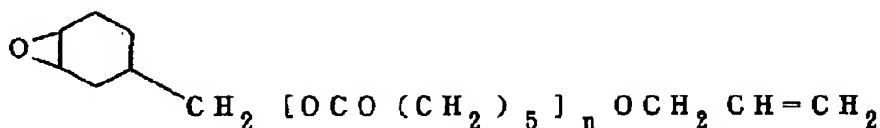


【0073】

【化19】

【0074】

19
【化19】



【0075】

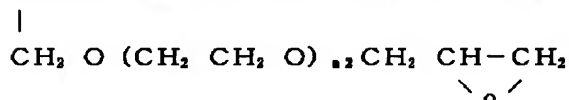
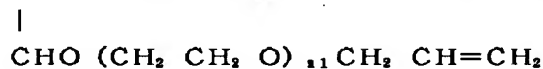
【化20】

【0076】

【化20】

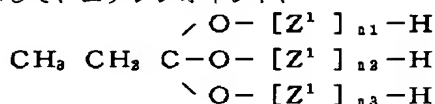


【0077】



これらは、それぞれ単独で用いても、2種以上を同時に用いてもよい。

【0078】また、必要に応じて、エチレンオキシド、



..... (XX)

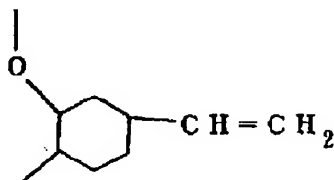
《ただし、一般式(XX)において、Z¹ は4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドのエポキシ基部分が開環して生じたエーテル結合部分で結合した構造であり、この場合、n1+n2+n3は反応に用いられるトリメチロールプロパンと4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドの使用比率によって決まる。》エポキシ化反応の条件によって、Z¹ は4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド中のビニル基のエポキシ化と同時に原料中の未反応ビニル基を有するシクロヘキサンポリエーテル構造

【0081】

【化21】

【0082】

【化21】



【0083】やエポキシ化により生成してくるエポキシ

プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、α-オレフィンオキシドなどのモノエポキシドや、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートなどのジエポキシドなどを、上記の1分子中に1個のエポキシ基と1個以上のビニル基を有する化合物と同時に用いてもよい。

【0079】たとえば、活性水素を1個以上有する化合物としてトリメチロールプロパン、ビニル基とエポキシ基をそれぞれ1個以上有する化合物として4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを用いた場合、本発明に用いることのできる、エポキシ基とビニル基をそれぞれ1個以上有する化合物を1個以上の活性水素を有する化合物に開環付加重合させたポリエーテル化合物をエポキシ化して得られるエポキシ樹脂組成物は、次式のようになる。

【0080】

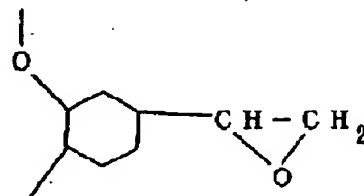
基を有するシクロヘキサンポリエーテル構造

30 【0084】

【化22】

【0085】

【化22】



40

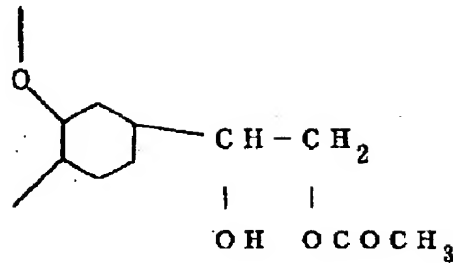
【0086】なお、エポキシ化剤が過酢酸の場合、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドは変性された置換基を含む下記のようなシクロヘキサンポリエーテル構造に変化する。この変性された置換基は生成したエポキシ基と副生した酢酸から生じる

【0087】。

【化23】

【0088】

【化23】

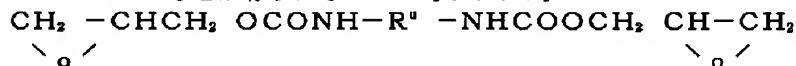


【0089】未反応のビニル基 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、エポキシ化反応によって生じたエポキシ基 $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 、および変性された置換基 $-\text{CH}-\text{CH}_2$

$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OCOCH}_3 \end{array}$

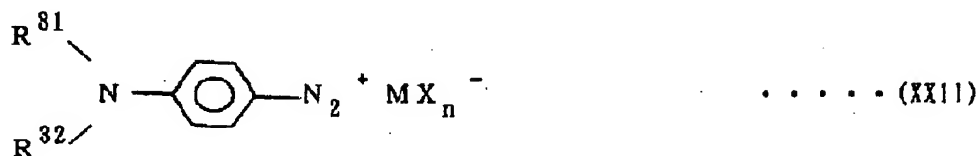
3者の混合物の生成比はエポキシ化剤の種類、エポキシ化剤とオレフィン結合のモル比、反応条件などによって定まる。

【0090】一般式(XV)で表わされる組成物は、特開昭60-16193号および特開昭60-161973号に示されている合成方法によって合成することができる。また、これらの市販品としては、たとえば、ダイセル化学工業社製EHPE-3150、EHPE-1150、EHPE-3070、EHPE-1030、EHP



《ただし、一般式(XXI)において、Rⁿは有機化合物残基》さらに、本発明の硬化性樹脂組成物のもう一つの必須成分(c)であるカチオン重合開始剤は、カチオンを発生する物ならどんなものでもよい。本発明に用いるカチオン重合開始剤としては、光の照射によってカチオンを発生する光カチオン重合開始剤や、加熱によってカチオンを発生する熱カチオン重合開始剤、シラノール基を有するけい素化合物とアルミニウム化合物の混合物の他、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シユウ酸、シタラコン酸、アニコット酸等の有機酸類、硫

【化24】



【0096】

【化25】

【0097】

23



• • • • • (XXIV)

【化26】



【化27】

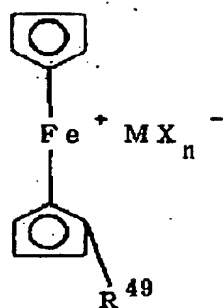


. (XXVII)

【 0 1 0 5 】

40

【化28】



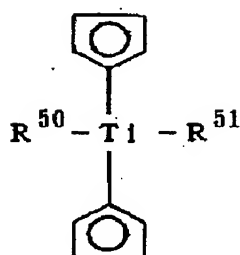
..... (XXVII)

【0106】

【0107】

【化29】

【化29】



..... (XXIX)

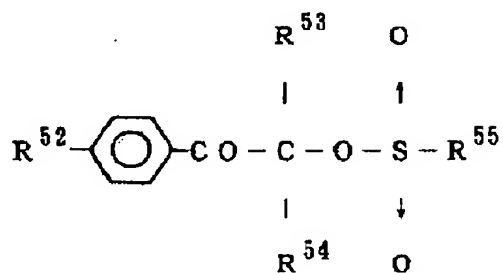
【0108】 下記一般式(XXX)、(XXXI)で示されるようなスルホニウムアセトン類などがある。

【化30】

【0110】

【0109】

【化30】



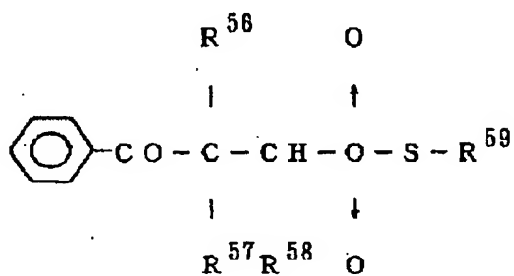
..... (XXX)

【0111】

【0112】

【化31】

【化31】



..... (XXXI)

27

【0113】 $R^{11} \sim R^{19}$ は、水素原子、アルキル基、フェニル基、アリール基、およびヒドロキシアルキル基を示し、同一であっても異なっても良い。

【0114】MX₃は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 から選ばれる少なくとも1種である。

【0115】これらのカチオン重合開始剤の添加配合量は、エポキシ樹脂に対し、0.1～100重量%、好ましくは1～20重量%の範囲である。

【0116】配合量が0.1重量%に満たない場合には、十分な硬化特性が得られず、また、100重量%を超えて用いることも可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題の場合があるので好ましくない。

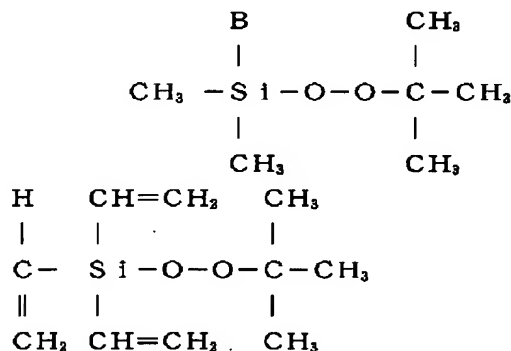
【0117】さらに光照射によってシラノール基を生ずるけい素化合物とアルミニウム化合物の錯体などの混合物が光カチオン重合開始剤としてあげられる。

【0118】このようなケイ素化合物としては、ペルオキシシラン基、*o*-ニトロベンジルオキシ基、 α -ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物であることが好ましい。

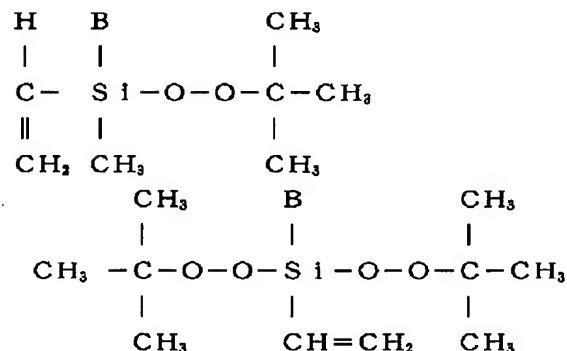
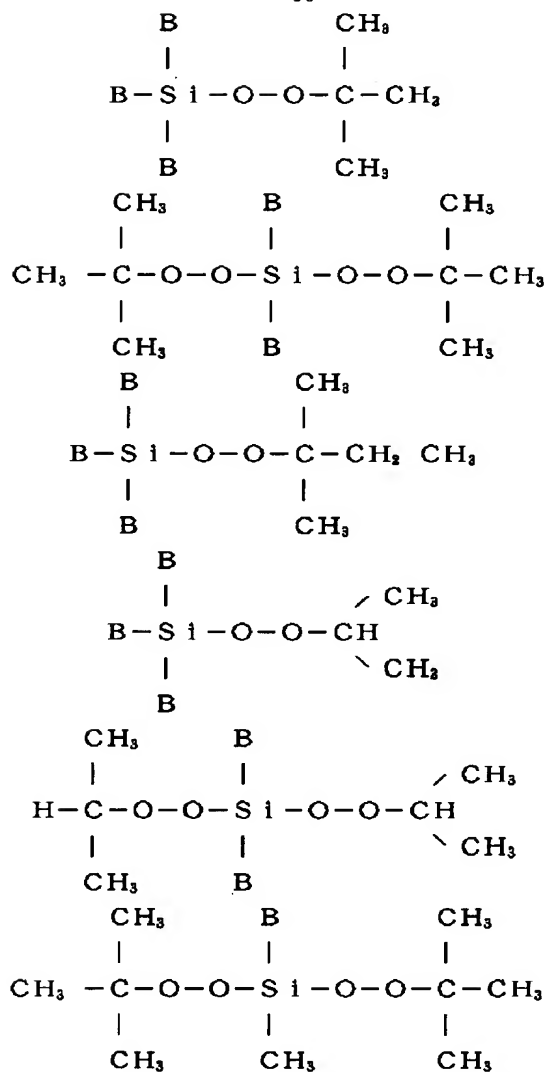
【0119】これらケイ素化合物のうち、ペルオキシシラン基を有するものは次式で示される。

【0120】 $(R^{11})_n-Si(O-O-R^{11})_m$ 、
《式中、 R^{11} 、 R^{12} は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基もしくはアリール基を表わし、 n は0～3の整数を表わす》上記式中、炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、メトキシ基、エトキシ基、クロルメチル基があげられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ベンジル基があげられ、炭素数1～5のアルキル基およびアリール基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0121】このようなケイ素化合物の具体例としては、次式



28



【ただし、上記各式において、Bはベンゼン核を表す。】で表される化合物などである。

【0122】ケイ素化合物のうち、*o*-ニトロベンジルオキシ基を有するものは次式で示される。

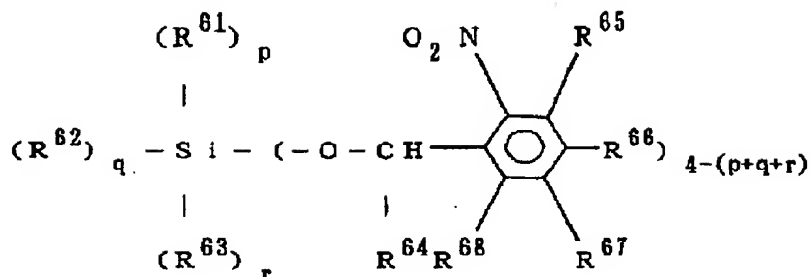
50

【 0 1 2 3 】

【 0 1 2 4 】

【化32】

【化32】



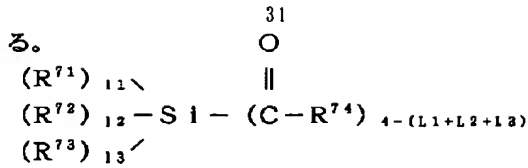
【 0 1 2 5 】 《上記式中 $R^{61} \sim R^{63}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリール基、炭素数 1 ～ 10 の非置換もしくは置換アルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基、アリールオキシ基、シロキシ基を表わし、 R^{64} は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の非置換若しくは置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基を表わし、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、アセチル基、アリール基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、非置換若しくは置換アリール基、アリールオキシ基を表わし、 p 、 q 、 r は $0 \leq p, q, r \leq 3$ 、 $1 \leq p+q+r \leq 3$ の条件を満たす整数を表わす。》炭素数 1 ～ 10 の非置換若しくは置換アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基、シアノメチル基などがあげられ、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロピキシ基、 n -ブトキシ基などがあげられる。

【 0 1 2 6 】 非置換若しくは置換アリール基としては、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -クロロフェニル基、 p -トリフルオロメチルフェニルビニルメチルフェニル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、 t -ブチルメチルフェニル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリエチル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリ (2-クロロエチル) - o -ニトロベンジルオキシシラン、トリ (p -トリフルオロメチルフェニル) - o -ニトロベンジルオキシシラン、トリメチル [α -(o -ニトロフェニル) - o -ニトロベンジルオキシ] シラン、ジメチルフェニル [α -(o -ニトロフェニル) - o -ニトロベンジルオキシ] シラン、メチルフェニルジ [α -(o -ニトロフェニル) - o -ニトロベンジルオキシ] シラン、トリフェニル (α -エチル- o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル (3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル

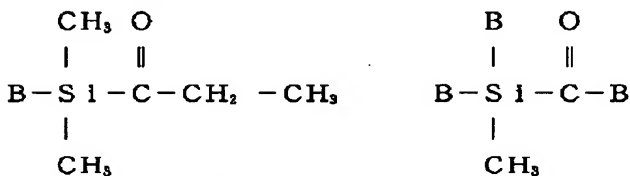
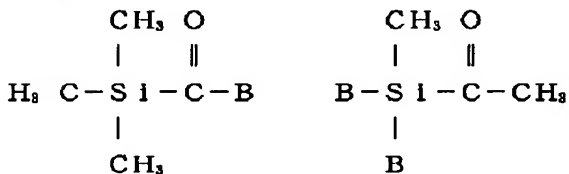
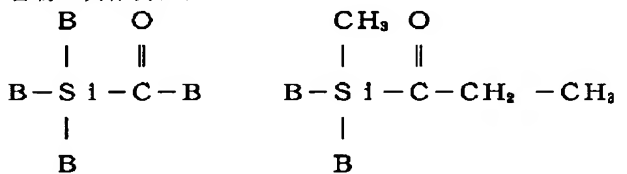
(3, 4, 5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5, 6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (4, 5-ジクロロ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (2, 4-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、メチルフェニルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルフェニルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、 t -ブチルフェニルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジエチルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、2-クロロエチルフェニルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、メチルトリ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、フェニルトリ (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、 p -ビス (o -ニトロベンジルオキシジメチルシリル) ベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ (o -ニトロベンジルオキシ) シロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサフェニル-1, 5-ジ (o -ニトロベンジルオキシ) シロキサンおよび $SiCl_4$ 含有シリコン樹脂と o -ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するケイ素化合物などである。

【 0 1 2 7 】 さらに、ケイ素化合物のうち、 α -ケトシリル基を有するものは次式で示され

る。



[式中、L1、L2、L3は0、1、2、3の数を表わし、L1+L2+L3は3を超えることはなく、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アリル基、ビニル基などの炭素化水素基、アリールオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基を表わし、これらはハロゲン原子、-NO₂、-CN、-OCH₃などの置換基を分子内に有していてもよい。] α-ケトシリル基を有する化合物の具体例は、



《上記各式中、Bはベンゼン核を表す》これらのケイ素化合物の添加配合量は、エポキシ樹脂に対し、0.1～100重量%、好ましくは1～20重量%の範囲である。

【0128】配合量が0.1重量%に満たない場合には、十分な硬化特性が得られず、また、100重量%を超えて用いることも可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題の場合があるので好ましくない。

【0129】また、これらのケイ素化合物と同時に用いるアルミニウム化合物の具体例としては、トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアレートアルミニウム、トリスブチレートアルミニウム、トリスプロピオナートアルミニウム、トリスイソプロピオナートアルミニウム、トリスアセチルアセトナートアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスエチルアセトアセトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダートアル

32

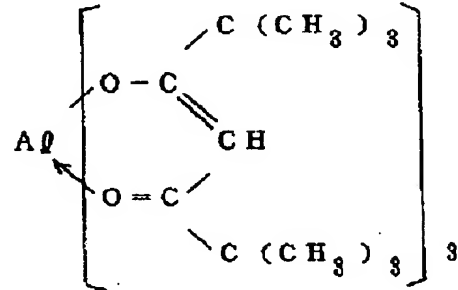
ミニウム、トリスジエチルマロレートアルミニウム、トリスプロピルアセトアセトアルミニウム、トリスブチルアセトアセトアルミニウム、トリスジピバロイルメタナートアルミニウム、ジアセチルアセトナートジピバロイルメタナートアルミニウム

【0130】

【化33】

【0131】

【化33】

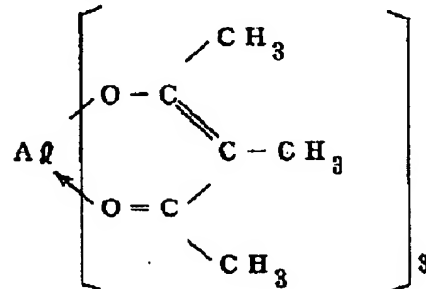


【0132】

【化34】

【0133】

【化34】

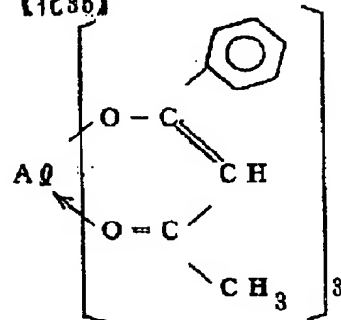


【0134】

【化35】

【0135】

【化35】



【0136】

【化36】

【0137】

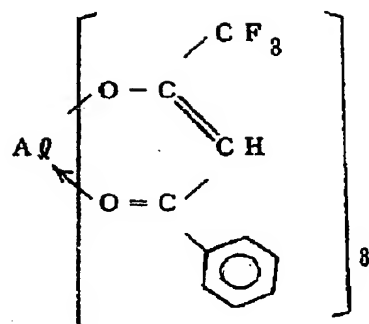
33

【化36】

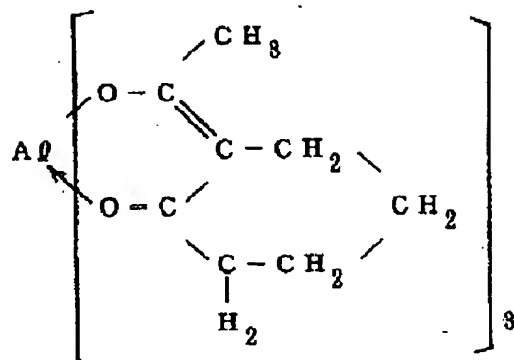
【0138】

【化37】

【0139】



【化37】

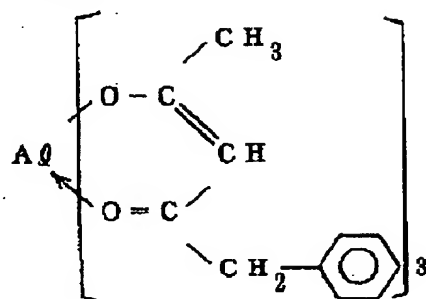


【0140】

【0141】

【化38】

【化38】

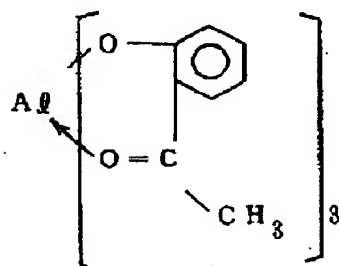


【0142】

【0143】

【化39】

【化39】

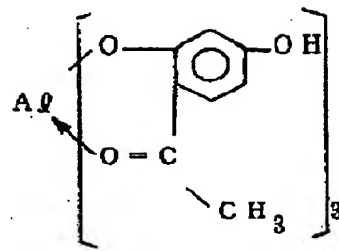


【0144】

【0145】

【化40】

【化40】

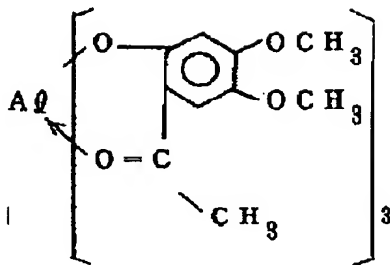


【0146】

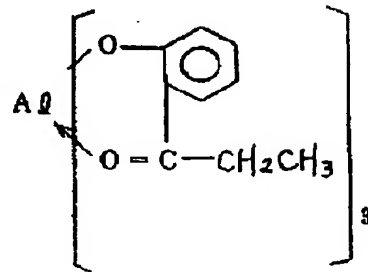
【化41】

【0147】

【化41】



【化42】



【0150】などがあげられる。

【0151】これらのアルミニウム化合物は、1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよく、その添加配合量は、エポキシ樹脂に対し重量比で、0.001～100%、好ましくは1～10%の範囲である。

【0152】配合量が、0.001重量%に満たない場合には、皮膜の充分な硬化特性が得られず、また、100重量%を超えると、コスト高になるばかりではなく、耐湿性が低下する傾向が見られるので好ましくない。

【0153】また、アルミニウム化合物の代わりに、同様の効果を有する、チタン、ジルコニウムなどの有機金属化合物を用いてもよい。

【0154】本発明の組成物は、基材に塗布した後、常温光硬化、加熱光硬化、光硬化後のアフターキュアなどの方法によって硬化して実用に供することができる。こ

のとき、照射する光の波長は、組成物の組成によって異なるが、通常180～700nmである。とりわけ、紫外線の照射は効果的である。

【0155】ひかり照射時間は、エポキシ樹脂の組成、触媒の種類、光源などによって異なるが、通常10秒～30分好ましくは20秒～1分である。

【0156】加熱光硬化する場合の加熱温度は、エポキシ樹脂の組成および触媒の種類によって異なるが、通常20～200℃、好ましくは60～100℃である。光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、キセノンランプ、アルゴングロー放電管、メタルハライドランプ等を使用できる。

【0157】光硬化後アフターキュアは、エポキシ樹脂の組成および触媒の種類によって異なるが、通常50～200℃、好ましくは100～180℃にて、通常1

37

～ 10 時間、好ましくは 2 ～ 5 時間行う。

【 0 1 5 8 】本発明に用いられる熱カチオン重合開始剤としては、下記三フッ化ホウ素錯体

、 $C_6H_5NH_2 \cdot BF_3$ 、

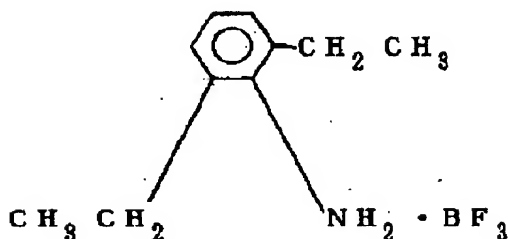
$(CH_3)_3CH \cdot NH_2 \cdot BF_3$ 、

【 0 1 5 9 】

【 化 43 】

【 0 1 6 0 】

【 化 43 】



【 0 1 6 1 】 $(C_6H_5)_3P \cdot BF_3$ 、

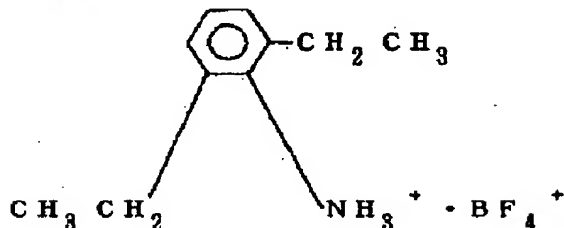
$CH_3CH_2NH_2 \cdot BF_3$ 、

【 0 1 6 2 】

【 化 44 】

【 0 1 6 3 】

【 化 44 】



【 0 1 6 4 】 $CH_3CH_2NH_3^+ \cdot BF_4^-$ 、

$(sec-Bu)_3NH \cdot BF_3$ 、

$(sec-Bu)_3NH_2^+ \cdot BF_4^-$ 、

$CH_3NH_2 \cdot BF_3$ 、

$CH_3NH_3^+ \cdot BF_4^-$ 、

下記金属フッ化錯体

$C_6H_5NH_3^+ \cdot AsF_6^-$ 、

$C_6H_5NH_3^+ \cdot BF_4^-$ 、

$C_6H_5NH_3^+ \cdot BF_3$ 、

$C_6H_5NH_3^+ \cdot PF_6^-$ 、

一般式 (XXIV)、(XXV)、(XXVI) で示されるようなスルホニウム塩、一般式 (XXVII) で示されるようなヨードニウム塩、一般式 (XXVIII)、(XXIX) で示されるような金属化合物があげられる。

【 0 1 6 5 】これらのカチオン重合開始剤の添加配合量は、エポキシ樹脂に対し、0.1 ～ 100 重量%、好ましくは 1 ～ 20 重量% の範囲である。

【 0 1 6 6 】配合量が 0.1 重量% に満たない場合には、十分な硬化特性が得られず、また、100 重量% を

38

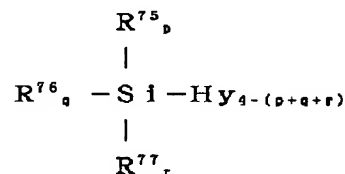
超えて用いることも可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題の場合があるので好ましくない。

【 0 1 6 7 】さらに加熱によってシラノール基を生ずるけい素化合物とアルミニウム化合物の錯体などの混合物が熱カチオン重合開始剤として使用することができる。

【 0 1 6 8 】このようなけい素化合物としては、オルガノシラン、オルガノシロキサンがある。

【 0 1 6 9 】このようなオルガノシランは次式で表される。

10 【 0 1 7 0 】



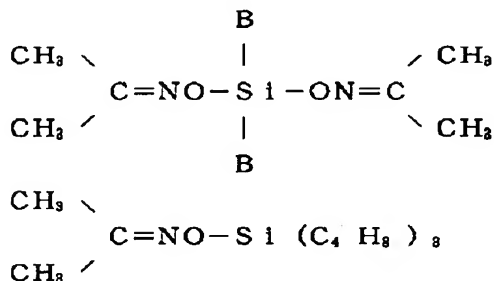
【ただし、Hy は OH 基または加水分解によって OH 基を生成する置換基であり、 R^{75} 、 R^{76} 、および R^{77} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アシル基などを表わす。】上記式中、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、メトキシ基、エトキシ基、クロルメチル基などがあげられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラニル基などがあげられ、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などがあげられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、フテニル基などがあげられ、アシル基としては、例えば、アセチル基、ベンゾイル基などがあげられ、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アシル基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

【 0 1 7 1 】このようなけい素化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、フェニルビニルメチルメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ（パラメトキシフェニル）メトキシシラン、トリアセチルメトキシシラン、ジフェニルエチルエトキシシラン、ジフェニルプロピルエトキシシラン、ジフェニルメチルアセトキシシラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニルメチルトリフェニルアセトキシシラン、トリ（パラニトロフェニル）メトキシシラン、フェニルジビニルプロポキシシラン、2-フテニルジフェニルメトキシシラン、ジ（2-ペンテニル）フェニルエトキシシラン、フェニルジプロピルメトキシシラン、トリ（パラメトキシフェニル）エトキシシラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、トリフルオロアセチルトリメ

50

39

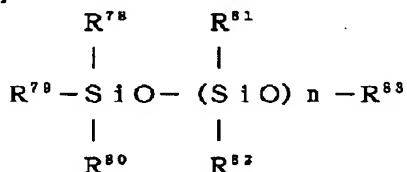
トキシシラン、ジ（パラクロルフェニル）ジエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリブチルアセトキシシラン、



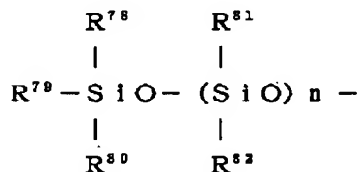
およびこれらの加水分解生成物があげられる。

【0172】また、オルガノシロキサンは次式で表される。

【0173】



〔ただし、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} 、および R^{83} は、同一でも異なってもよく、同時に各々の基に変えることができ、OH基、加水分解性基、炭素数1～5のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アシル基、および次式で表されるオルガノシロキサン残基



などを表わす。

【0174】特に、構成単位の少なくとも一つがOH基および加水分解性基の少なくとも一つを含むものである。〕上記式中、炭素数1～5のアルキル基としては、

40

例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、メトキシ基、エトキシ基、クロルメチル基などがあげられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラニル基などがあげられ、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などがあげられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、フテニル基などがあげられ、アシル基としては、例えば、アセチル基、ベンゾイル基などがあげられ、炭素数1～5のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アシル基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0175】上記オルガノシロキサンのうち、重合度が50以下でOH基当量もしくは加水分解性基当量が1000以下のものが本発明に適し、さらにOH基当量が50～500であるものが好ましい。

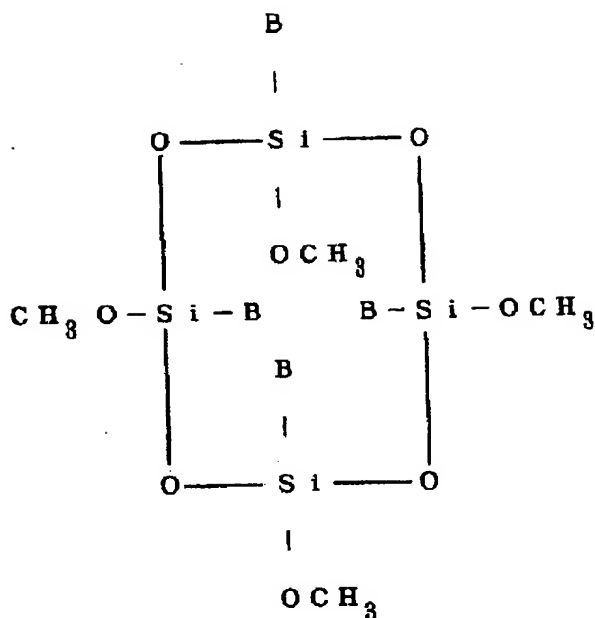
【0176】このようなオルガノシロキサンの具体例としては、例えば、1，3-ジメトキシ-1，3-ジメチル-1，3-ジフェニルジシロキサン、1，5-ジエトキシ-1，3，5-トリメチル-1，3，5-トリフェニルトリシロキサン、1，7-ジメトキシ-1，3，5，7-テトラメチル-1，3，5，7-テトラフェニルテトラシロキサン、1，3-ジメトキシテトラフェニルジシロキサン、1，5-ジメトキシ-3，3-ジメチル-1，1，5，5-テトラフェニルトリシロキサン、1，3，5-トリメトキシペンタフェニルトリシロキサン、1，5-ジメトキシヘキサ（*p*-メトキシフェニル）トリシロキサン、

【0177】

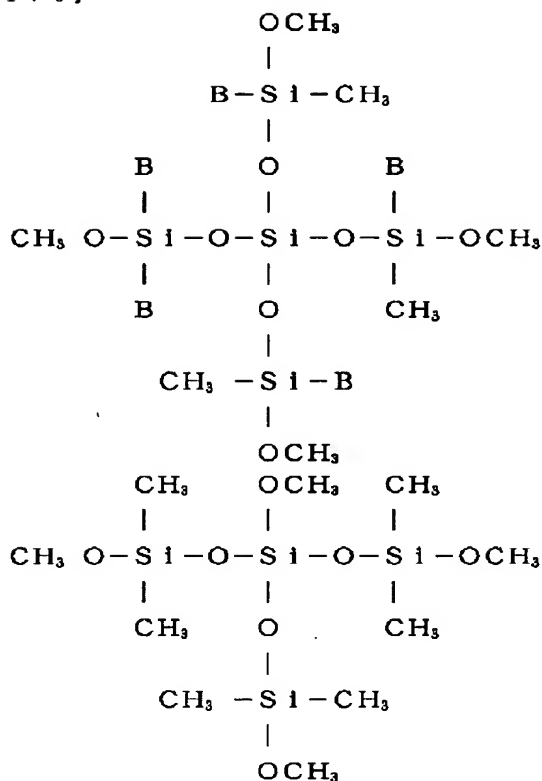
【化45】

【0178】

【化45】



【0179】



およびこれらの加水分解生成物があげられ、またQ1-3037（メトキシ基含有量18重量%、東芝シリコン社）やSH6018（OH当量約400、東レシリコン社）等の商品名で入手しうるシリコン樹脂も該当する。

【0180】また、上記オルガノシラン、オルガノポリ 50

シロキサン化合物は1種もしくは2種以上の混合系で用いてもよい。

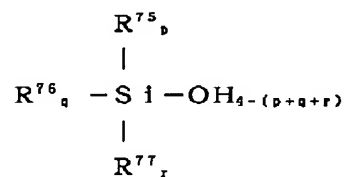
【0181】また、これらけい素化合物と同時に用いるアルミニウム化合物としては、前述の光照射によってシラノール基を生ずるけい素化合物と同時に用いるアルミニウム化合物をそのまま用いることができる。

【0182】これらのカチオン重合開始剤の添加配合量は、けい素化合物、アルミニウム化合物、ともにエポキシ樹脂に対し0.001～100重量%、好ましくは0.005～20重量%の範囲である。

【0183】また、この場合の硬化温度は30～200℃でよい。

【0184】さらに本発明に用いるシラノール基を有するけい素化合物は次式で表されるけい素化合物である。

【0185】



また、これらけい素化合物と同時に用いるアルミニウム化合物としては、前述の光照射によってシラノール基を生ずるけい素化合物と同時に用いるアルミニウム化合物をそのまま用いることができる。

【0186】これらのカチオン重合開始剤の添加配合量は、けい素化合物、アルミニウム化合物、ともにエポキシ樹脂に対し0.001～100重量%、好ましくは0.005～20重量%の範囲である。

【0187】また、この場合の硬化温度は0～200℃でよい。

【0188】さらに、本発明の感圧接着剤組成物は、必要に応じて、ロジン化合物や、石油樹脂などの粘着付与剤および顔料、着色剤、レベリング剤などを添加してもよい。次に、実施例をあげて本発明について説明す

	(部)
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.5
n-ブチルアクリレート	47
2-エチルヘキシルアクリレート	47
アクリル酸	0.5
アゾビスイソブチルニトリル	2.0

の混合物をキシレン100部とアゾビスイソブチルニトリル0.2部の入ったフラスコに、80℃、1時間で滴下した後、さらに90℃、4時間でラジカル重合させた。不揮発分49.9%、GPC平均分子量Mw120

る。

【0189】以下、(部)および(%)はそれぞれ重量基準である。

【0190】

【合成例1】

(部)

2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.5
n-ブチルアクリレート	47
2-エチルヘキシルアクリレート	47
アクリル酸	0.5
アゾビスイソブチルニトリル	2.0

00、ガードナー粘度(25℃)Y、水酸基価9.6の樹脂溶液を得た。以下、樹脂溶液【A1】と表す。

【0191】

【合成例2】

(部)

変性2-ヒドロキシエチルアクリレート【A】*	10
n-ブチルアクリレート	60
2-エチルヘキシルアクリレート	29
メタクリル酸	1.0
パーブチル O	2.0

の混合物をキシレン100部とパーブチル 20.5部の入ったフラスコに、100℃、2時間で滴下した後、さらに100℃、5時間でラジカル重合させた。不揮発分50.2%、GPC平均分子量Mw10000、ガードナー粘度(25℃)X、水酸基価11.5の樹脂溶液

を得た。以下、樹脂溶液【A2】と表す。*変性2-ヒドロキシエチルアクリレート【A】は一般式IIでn=1(平均)のものである。

【0192】

【合成例3】

(部)

変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート【B】*	40
n-ブチルアクリレート	20
2-エチルヘキシルアクリレート	20
i-ブチルメタクリレート	5
メタクリル酸	1.0
アゾビスイソブチルニトリル	2.0

の混合物をキシレン100部とアゾビスイソブチルニトリル0.2部の入ったフラスコに、80℃、2時間で滴下した後、さらに100℃、5時間でラジカル重合させた。不揮発分49.7%、GPC平均分子量Mw11000、ガードナー粘度(25℃)Y、水酸基価16.0の樹脂溶液を得た。以下、樹脂溶液【A3】と表す。

【0193】*変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート【B】は一般式IIIでn=5(平均)のものである。

【0194】

【実施例1～5】および

【比較例1】水酸基を有する共重合体として、合成例1～3で得られた樹脂溶液を、また、エポキシ樹脂組成物として、一般式Vでn=0のエポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂【A】と表す)、一般式Vでn=3(平均)のエポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂【B】と表す)、一般式VIでn=0のエポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂

【C】と表す)、一般式VIIでn=3(平均)のエポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂【D】と表す)、および一般式XXでn1+n2+n3=7(平均)のエポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂【E】と表す)を、さらに、光カチオン重合開始剤として、ケイ素化合物とアルミニウム化合物の錯体(有機アルミニウム化合物としてトリスアセチルアセトナトアルミニウム(TAAA)トリスエチルアセトアセトアルミニウム(TEACA)有機ケイ素化合物としてはトリフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン(TPONBS)t-ブチルジフェニル(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン(TBDPH))、および、Degacure K126(Degussa社製)を使用し表-1に示した割合で配合し、リケイ紙上に50g/m²(Wet)になるように塗布した後、溶剤を加熱除去し、80W/cmのメタルハライドランプ照射距離6.5cmで100秒照射し

た。さらに、55 Kの上質紙を貼合わせ1週間室温で養生した。

【0195】粘着特性評価結果を表-1に示す。粘着特

性評価はJIS Z 0237に準じて行った。

【0196】

表-1

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	1
樹脂溶液 [A1]	200					200
樹脂溶液 [A2]		200				
樹脂溶液 [A3]			200	200	200	
エポキシ樹脂 [A]			11			
エポキシ樹脂 [B]	18					18
エポキシ樹脂 [C]				12		
エポキシ樹脂 [D]		13				
エポキシ樹脂 [E]					16	
TAAA	0.5			0.1		
TEAACA		0.05			0.1	
TPONBS	1.0			0.4		
TBDPH		0.4			0.4	
Degacure KI26			0.5			
粘着力 (g/cm)	800	750	700	780	650	1000
保持力 (分)	>120	>120	>120	>120	>120	10
ボールタック (No)	7	6	6	5	7	8

注) 粘着力 SUS板 20℃、65%RH 180
度ピール剥離剥離速度 300mm/分
保持力 SUS板 40℃、35%RH 接着面積 2
5×25mm² 荷重1kg
ボールタック 20℃、65%RH

【0197】

【実施例6～8】水酸基を有する共重合体として、合成例1～3で得られた樹脂溶液を、また、エポキシ樹脂組成物として、エポキシ樹脂 [A]、一般式Vでn=5 (平均)のエポキシ樹脂 (以下、エポキシ樹脂 [F]と表す)、およびエポキシ樹脂 [D]を、さらに、熱カチオン重合開始剤として、ケイ素化合物とアルミニウム化

合物の錯体 (有機アルミニウム化合物としてトリスエチルアセトアセトアルミニウム (TEAACA) 有機ケイ素化合物としてはジフェニルシランジオール)、および、アニリン・三フッ化ホウ素錯体を使用し表-2に示した割合で配合し、リケイ紙上に50g/m² (Wet)になるように塗布し、溶剤を加熱 (80℃、3分) 除去した後、55 Kの上質紙を貼合わせ1週間室温で養生した。

【0198】粘着特性評価結果を表-2に示す。粘着特性評価はJIS Z 0237に準じて行った。

【0199】

【比較合成例1】

(部)

n-ブチルアクリレート	47
2-エチルヘキシルアクリレート	50.5
アクリル酸	2.5
アゾビスイソブチルニトリル	2.0

の混合物をキシレン100部とアゾビスイソブチルニトリル0.2部の入ったフラスコに、80℃、2時間で滴下した後、さらに90℃、5時間でラジカル重合させた。不揮発分50.0%、GPC平均分子量Mw13000、ガードナー粘度 (25℃) Y、酸価9.8の樹脂溶液を得た。以下、樹脂溶液 [B]と表す

【0200】。

【比較例2～3】カルボン酸を有する共重合体として、比較合成例1で得られた樹脂溶液を、また、エポキシ樹

脂組成物として、エポキシ樹脂 [A] およびN、N、N'、N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミンを使用し表-2に示した割合で配合し、リケイ紙上に50g/m² (Wet)になるように塗布し、溶剤を加熱 (80℃、3分) 除去した後、55 Kの上質紙を貼合わせ1週間室温で養生した。

【0201】粘着特性評価結果を表-2に示す。粘着特性評価はJIS Z 0237に準じて行った。

【0202】

表-2

実施例

比較例

47	6	7	8	2	3
樹脂溶液 [A 1]	200				
樹脂溶液 [A 2]		200			
樹脂溶液 [A 3]			200		
樹脂溶液 [B]				200	200
エポキシ樹脂 [A]			11	11	
エポキシ樹脂 [F]	18				
エポキシ樹脂 [D]		13			
テトラグリシジルメタキシレンジアミン					
					9
TEAACA	0.05		0.05		
ジフェニルシランジオール	0.1		0.1		
アニリン・三フッ化ホウ素錯体		0.05			
粘着力 (g/cm)	750	800	750	900	500
保持力 (分)	>120	>120	>120	20	>120
ボールタック (No)	8	6	6	6	3
耐候性 (変色)	○	○	○	○	×

注) 粘着力、保持力、ボールタックの測定は表-1と同じ。

オメータ 60℃

500時間 (○ほとんど変色しない、×変色有り)

【0203】耐候性 デュパネル光コントロールウエザ 20

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

JFP

8416-4J